

AD

## HIGH HARDNESS CARBIDE CERMET SPRAYED COATING-COATED MEMBER AND ITS PRODUCTION

**Patent number:** JP2000345314  
**Publication date:** 2000-12-12  
**Inventor:** HARADA YOSHIO; MINAZU TATSUO  
**Applicant:** TOCALO CO LTD  
**Classification:**  
- **international:** C23C4/10; C23C4/18  
- **european:**  
**Application number:** JP19990157805 19990604  
**Priority number(s):**

### Abstract of JP2000345314

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To increase the hardness of the member and to improve its wear resistance by forming sprayed coating of a chromium carbide cermet having a specified compsn. of chromium carbide and Ni and/or carbide forming metal(s), and in which the porosity and average hardness are controlled to specified values on the surface of a heat resistant metallic base material.  
**SOLUTION:** Sprayed coating to be formed on the surface of a base material has chemical components composed of, by weight, 95 to 50% chromium carbide and 5 to 50% Ni and/or one or more kinds of carbide forming metals among Cr, Ta, Ti, W, Mo and Nb. Then, it has film characteristics in which porosity shows the value of <1.20%, and the average hardness  $\geq 1000$  Hv. The sprayed coating film can be obt'd. by first executing thermal spraying in which the velocity of spray particles flying in a heat source is  $\geq 200$  m/sec at 1800 to 2800 deg.C heat source temp. and next subjecting the formed sprayed coating film to heat treatment at 500 to 900 deg.C for 0.3 to 3 hr in the air.

---

Data supplied from the esp@cenet database - Patent Abstracts of Japan

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-345314

(P2000-345314A)

(43) 公開日 平成12年12月12日 (2000. 12. 12)

(51) Int.Cl.

識別記号

F I

テマコト\* (参考)

C 2 3 C 4/10  
4/18C 2 3 C 4/10  
4/18

4 K 0 3 1

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 8 頁)

(21) 出願番号

特願平11-157805

(22) 出願日

平成11年6月4日 (1999. 6. 4)

(71) 出願人

000109875

トーカロ株式会社

兵庫県神戸市東灘区築江北町4丁目13番4号

(72) 発明者

原田 良夫

兵庫県明石市大久保町高丘1丁目8番18号

(72) 発明者

水添 竜夫

兵庫県神戸市灘区大内通2丁目2番6号  
303

(74) 代理人

100080687

弁理士 小川 順三 (外1名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 高硬度炭化物サーメット溶射皮膜被覆部材およびその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 優れた耐熱性を有するものの、硬さが比較的低く、耐磨耗性の用途に問題のあるクロム炭化物サーメット溶射皮膜のその性質を改善すること。

【解決手段】 クロム炭化物とNiとともに、Cr、Ti、Ta、Nb、Wのような炭化物形成金属を含む合金とからなるサーメット材料を、高速ブレーム溶射法によって熱源中における溶射粒子の飛行速度を200 m/s 以上の条件で溶射して成膜する。その後、このままの状態を熱処理を行うか、あるいは必要に応じてクロム炭化物サーメット皮膜の上に耐熱合金皮膜を形成させた後、大気中で 500 ~ 1150°C × 0.3 ~ 3h の熱処理を行うことによって、皮膜の焼結収縮と金属バインダー金属の炭化物の形成を促進させて皮膜の硬度を上昇させる。

(2)

特開2000-345314

1

2

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 耐熱性金属基材の表面に、皮膜の化学成分が、クロム炭化物：95～50wt%とNiおよび/または「Cr, Ta, Ti, W, MoおよびNbから選ばれるいずれか1種以上の炭化物形成金属」：5～50wt%とからなるものであり、かつ気孔率が1.20%未満で、平均硬さH<sub>V</sub>が1000以上の皮膜特性を有するクロム炭化物サーメットの溶射皮膜を形成したものとからなることを特徴とする高硬度炭化物サーメット溶射皮膜被覆部材。

【請求項2】 耐熱性金属基材の表面に、化学成分が、クロム炭化物：95～50wt%とNiおよび/または「Cr, Ta, Ti, W, MoおよびNbから選ばれるいずれか1種以上の炭化物形成金属」：5～50wt%とからなるものであり、かつ気孔率が1.20%未満であるクロム炭化物サーメット溶射皮膜のアンダーコートと、その上に形成されたCo, Ni, Cr, Al, Y, TaおよびSiから選ばれる2種以上の耐熱合金溶射皮膜のトップコートとからなる複合溶射皮膜が形成され、かつその複合溶射皮膜のアンダーコートの平均硬さH<sub>V</sub>が1000以上である皮膜特性を有することを特徴とする高硬度炭化物サーメット溶射皮膜被覆部材。

【請求項3】 基材の表面に、Niおよび/または炭化物形成金属を含むクロム炭化物サーメット材料を、溶射熱源温度：1800～2800℃、溶射熱源中における溶射粒子速度：毎秒200 m以上の条件で溶射することにより、気孔率が1.20%未満の溶射皮膜を形成し、その後、大気雰囲気中で500～900℃、0.3～3時間の条件で熱処理を行うことによって、平均硬さH<sub>V</sub>が1000以上を示す硬さに硬化したクロム炭化物サーメット溶射皮膜を得ることを特徴とする高硬度炭化物サーメット溶射皮膜被覆部材の製造方法。

【請求項4】 基材の表面に、Niおよび/または炭化物形成金属を含むクロム炭化物サーメット材料を、溶射熱源温度：1800～2800℃、溶射熱源中における溶射粒子速度：毎秒200m以上の条件で溶射することにより、気孔率が1.20%未満のクロム炭化物サーメット溶射皮膜からなるアンダーコートを形成し、次いで、その溶射皮膜上に耐熱性合金を溶射して耐熱合金溶射皮膜からなるトップコートを形成して複合溶射皮膜とし、その後、この複合溶射皮膜を大気雰囲気中で500～1150℃、0.3～1.5時間の条件で熱処理することによって、前記アンダーコート溶射皮膜の平均硬さH<sub>V</sub>が1000以上を示す硬さに硬化させることを特徴とする高硬度炭化物サーメット溶射皮膜被覆部材の製造方法。

【請求項5】 請求項4に記載の方法において、複合溶射皮膜を大気雰囲気中で熱処理する方法に代え、部材を使用環境下に置いて、500～1150℃の温度に保持することによって、アンダーコートのクロム炭化物サーメット溶射皮膜の平均硬さをH<sub>V</sub>：1000以上に硬化させるようにしたことを特徴とする高硬度炭化物サーメット溶射皮膜

被覆部材の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、高硬度炭化物サーメット溶射皮膜を被覆した部材、特に耐摩耗性が要求される用途で有用なクロム炭化物サーメット溶射皮膜を部材表面に形成する技術に関するものである。本発明の技術を適用して製造されるクロム炭化物サーメット溶射被覆部材は、耐熱性、耐エロージョン性が要求される環境下でも好適に使用することができる。

## 【0002】

【従来の技術】溶射法は、燃焼炎やプラズマジェットなどの熱源によって、金属（合金）、セラミックス、サーメット、硝子、プラスチックなどを、溶融状態または半溶融状態の微粒子として、基材表面に吹付けることにより皮膜を形成する表面処理技術の1つである。そして、この技術の適用によって得られる溶射皮膜は、熱源によって溶融可能な材料であれば冶金的には融合できないようなものでも、溶射材料粒子として、あらかじめ焼結法や造粒法によって複合化しておけば成膜が可能である。従って、溶射法で形成される皮膜の種類は非常に多く、またその皮膜特性も他の既存の表面処理法では得られないような特性の付与さえも可能である。その一方で、余りにも組合せの多い溶射材料の種類と、溶射条件（熱源の種類、熱源温度と速度、溶射雰囲気など）の選択の如何によっては、形成される溶射皮膜の性質が大きく変化するため、この技術の完成にはなお幾多の解決すべき課題が残されている。

【0003】かかる溶射皮膜の中にあつて炭化物サーメット溶射皮膜というのは、炭化物が保有する高硬度特性を利用する皮膜であるが、視察には、炭化物自体が溶融しないため、バインダーとして必ず金属成分が添加され、いわゆる炭化物サーメットとして使用されるのが普通である。

【0004】ここで、本発明が対象とするクロム炭化物（Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>）サーメット溶射皮膜は、溶射したままでは、WCサーメット溶射皮膜ほどの高さ（WC-12wt%Co皮膜でH<sub>V</sub>：1100～1250）はないものの、耐熱性に優れているため鋼板の熱処理用ロール（例えば特公昭62-27133号公報、特開昭62-136421号公報など）やボイラ用鋼管の耐摩耗性向上用皮膜として利用されている。（例えば特開平2-61051号公報、特開平7-305159号公報など）。しかし、これら的高温環境下で使用されている耐摩耗性皮膜は、一応の目的を達成してはいるものの、未だ不十分である。とくに、近年の産業界は省人化、保守管理費の低減などの要請がある他、溶射皮膜のさらなる長寿命化、すなわち現状の技術で得られるクロム炭化物サーメット皮膜の高硬度化技術への要請がある。

【0005】こうした要請に応えるものとして、従来、例えば特開平2-61051号公報では、「材料の表面に、

50

(3)

特開2000-345314

3

4

クロム炭化物粒子と金属粒子を混合した炭化物-金属複合粉末を溶射し、これを300～800℃の温度で熱処理して溶射皮膜中に酸化クロムを生成させたクロム炭化物サーメット溶射皮膜を提案し、また、特開平7-305159号公報では、クロムカーバイト・ニクロム複合材料をプラズマ溶射し、これを非酸化性雰囲気中で700～1000℃で熱処理する方法などの技術が提案されている。

【0006】従来技術のうち前者のものは、大気中、水蒸気中、酸化性雰囲気中などの酸素含有中で熱処理することによって、皮膜構成成分の酸化を促進して硬質の酸化クロム(Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)粉末を生成させ、このことによって溶射皮膜の耐摩耗性を改善する方法である。ただし、この方法は、皮膜の酸化消耗が激しいうえ、皮膜の気孔を通して酸素が基材面に達し、ひいては皮膜を剥離させるという欠点があった。また、この皮膜は気孔中に多量のCr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>が生成すると体積変化を生じ、皮膜自体に微小なクラックが発生して、局部剥離の原因をつくるため、耐摩耗性を長期間にわたって発揮させることはできない。一方、後者の従来技術は、非酸化性雰囲気中で熱処理する技術であるが、この方法によって形成した皮膜は硬度上昇がそれほど高くない。

【0007】そこで発明者らもかつてこの技術に関し、特開平8-74024号公報や特開平8-74025号公報に開示されているような技術を提案した。この技術は、溶射皮膜を水素ガスを含むハロゲン化クロム蒸気中で熱処理することによって、皮膜の表面にCr<sub>2</sub>、Cr<sub>3</sub>炭化物の生成と皮膜気孔中へのクロム微粒子の充填などによる高硬度化、高耐食性化を図るものである。ただ、これらの技術は、特殊な熱処理容器を必要とするため、大型部材への適用が困難となるという問題があり、さらなる改善が望まれていた。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、上述した各従来技術が抱えている下記のような問題点を解決することにある。

(1) クロム炭化物サーメット溶射皮膜を、大気中、水蒸気中あるいは酸化性雰囲気中で熱処理するときに発生する酸化クロム(Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)に起因する弊害、即ち皮膜の消耗と剥離、微細なクラックの発生による短寿命化を防止すること。

(2) クロム炭化物サーメット溶射皮膜を、非酸化性雰囲気中で熱処理するときに見られる弊害、即ち硬度が十分に上昇しないために用途が制限されるという問題を克服すること。

【0009】そこで、本発明の主たる目的は、基材表面に、高硬度を有しかつ耐摩耗性に優れた高硬度炭化物サーメット溶射皮膜を形成する技術を提案する。本発明の他の目的は、基材表面に、耐熱性ならびに耐エロージオン性等に対しても優れた特性を示すクロム系高硬度炭化物サーメット溶射皮膜を形成する技術を提案する。

【0010】

【課題を解決するための手段】従来技術が抱えている上記課題を解決するため、鋭意研究した結果、次のような知見を得た。

(1) クロム炭化物サーメット溶射材料を高速フレーム溶射法によって成膜する際、熱源中に滞留する時間を極力短くして炭化物の酸化および分解を抑制すれば、気孔率の少ない溶射皮膜を形成することができる。

(2) 上記溶射皮膜は、これを大気中で500～900℃、0.3～3hの熱処理を行うと、皮膜の硬化が起こると共に、気孔が小さいことと相俟って高温空気の皮膜内部への侵入が阻止されるため、皮膜内部酸化が防止できる。

(3) 皮膜中に空気が侵入しないようにすると、皮膜中のCr<sub>2</sub>C<sub>3</sub>粒子と金属バインダーとの間で炭素が移動しやすくなって、バインダー金属への浸炭が起こり、該皮膜は高硬度化する。

(4) 上記クロム炭化物サーメット溶射皮膜に対しては、その上に、トップコートとして、耐熱性金属(合金)の溶射皮膜を形成して複層構造としたのち熱処理を施すと、アンダーコートであるクロム炭化物サーメット溶射皮膜は酸化を受けることなくさらに高温の熱処理(500～1150℃)を行うことが可能となるため、上記浸炭反応と溶射皮膜全体の焼結反応を促進することができ、ひいては高硬度化のための熱処理時間を短縮することができる。

(5) クロム炭化物サーメット溶射皮膜の上にトップコートとして耐熱合金の溶射皮膜を形成した複層構造皮膜を、アンダーコートの酸化消耗を防ぎつつ使用環境の温度を利用して熱処理すると、クロム炭化物サーメット溶射皮膜の高硬度化を確実に達成することができる。

【0011】このような考え方の下に、本発明は、下記のような要旨構成を採用して、上記の目的の實現を図るものである。

(1) 耐熱性金属基材の表面に、化学成分が、クロム炭化物：95～50wt%とNiおよび/または「Cr、Ta、Ti、W、MoおよびNbから選ばれるいずれか1種以上の炭化物形成金属」：5～50wt%とからなるものであり、かつ気孔率が1.20%未満で、平均硬さがHV：1000以上の値を示す皮膜特性を有するクロム炭化物サーメットの溶射皮膜を形成したものからなることを特徴とする高硬度炭化物サーメット溶射皮膜被覆部材。

(2) 耐熱性金属基材の表面に、皮膜の化学成分が、クロム炭化物：95～50wt%とNiおよび/または「Cr、Ta、Ti、W、MoおよびNbから選ばれるいずれか1種以上の炭化物形成金属」：5～50wt%とからなり、かつ気孔率が1.20%未満であるクロム炭化物サーメット溶射皮膜のアンダーコートと、その上に形成されたCo、Ni、Cr、Al、Y、TaおよびSiから選ばれる2種以上の耐熱合金溶射皮膜のトップコートとからなる複合溶射皮膜が形成され、かつその複合溶射皮膜のアンダーコートの平均硬さがH

5

v: 1000以上の皮膜特性を有することを特徴とする高硬度炭化物サーメット溶射皮膜被覆部材。

【0012】そして、上記の部材は、下記の方法を適用して製造する。

(3) 基材の表面に、Niおよび/または炭化物形成金属を含むクロム炭化物サーメット材料を、溶射熱源温度: 1800~2800℃、溶射熱源中における溶射粒子速度: 毎秒 200m以上の条件で溶射することにより、気孔率が1.20%未満の溶射皮膜を形成し、その後、大気雰囲気中で 500~900℃、0.3~3時間の条件で熱処理することによって、平均硬さHVが1000以上を示す硬さに硬化したクロム炭化物サーメット溶射皮膜を得ることを特徴とする高硬度炭化物サーメット溶射皮膜被覆部材の製造方法。

(4) 基材の表面に、Niおよび/または炭化物形成金属を含むクロム炭化物サーメット材料を、溶射熱源温度: 1800~2800℃、溶射熱源中における溶射粒子速度: 毎秒200m以上の条件で溶射することにより、気孔率が1.20%未満のクロム炭化物サーメット溶射皮膜からなるアンダーコートを形成し、次いで、その溶射皮膜上に耐熱性合金を溶射して耐熱合金溶射皮膜からなるトップコートを形成して複合溶射皮膜とし、その後、この複合溶射皮膜を大気雰囲気中で 500~1150℃、0.3~1.5時間の条件で熱処理することによって、前記アンダーコート溶射皮膜の平均硬さHVが1000以上を示す硬さに硬化させることを特徴とする高硬度炭化物サーメット溶射皮膜被覆部材の製造方法。

【0013】なお、本発明は、上記(4)に記載の方法において、複合溶射皮膜を大気雰囲気中で熱処理する方法に代え、部材を使用環境下に置いて、500~1150℃の温度に保持することによって、アンダーコートのクロム炭化物サーメット溶射皮膜の平均硬さをHV: 1000以上に硬化させるようにした方法であってもよい。

【0014】

【発明の実施の形態】(1) 溶射材料

溶射材料として用いるクロム炭化物粒子は、 $Cr_3C_2$ 、 $Cr_7C_3$ 、 $Cr_{11}C_4$ から選ばれる1種以上の炭化物であればいずれの化合物でも使用することができる。なお、このクロム炭化物としては、5wt%未満の含有率であれば、TaC、NbC、TiC、WC、B<sub>4</sub>Cなどの金属炭化物を含んでいても差し支えない。一方、前記クロム炭化物に添加する金属バインダー成分としては、Niの使用を前提として、さらに、Ta、Ti、W、Mo、Nb、Crなどのように、炭素との化学的親和力の強い炭化物形成金属のいずれか1種以上を含む金属(合金)が好適である。この金属バインダー成分の含有量は5~50wt%の範囲(残りはクロム炭化物となる)がよい。金属バインダーの含有量が5wt%よりも少ないと、粒子間の結合力が弱く、熱衝撃によって剥離するおそれがあり、一方、金属成分が50wt%より多い場合は、熱処理を行っても十分な皮膜の硬度上昇が望めない。ここで、金属バインダーとして、Niの添加は必須

(4)

特開2000-345314

6

とする理由は、Ni自体は硬質の炭化物を生成しないため、常に高い靱性を保持する一方、他の金属成分と合金や混合が容易であるとともに、炭化物粒子との物理的結合性のよいバインダー特性を有し、高硬度炭化物皮膜の過度な脆性を改善するからである。

【0015】(2) 溶射方法

本発明において部材表面に形成する溶射皮膜は、溶射材料のクロム炭化物の酸化および分解を抑制するため、熱源温度が1800~2800℃、熱源中を飛行する溶射粒子の速度が秒速で200m以上の条件が得られる溶射法と溶射熱源を用いて形成する。例えば、溶射法としては、高速フレーム溶射法、爆発溶射法が適しており、高速フレーム溶射法でも熱源流速が遅い条件は不適当であり、プラズマ熱源を用いる溶射法ではクロム炭化物の酸化と分解が激しく起こり、炭化物が保有する硬さを有効に利用することができなくなる。例えば、このような溶射法を採用し、上記溶射材料を用いて形成した溶射皮膜は、1.20%未満の気孔率を示すようになる。従って、この皮膜を大気中で熱処理しても、気孔を通して基材が酸化されるようなことはなく、また、皮膜の表面も酸化されることが非常に少なく、その程度は使用上ほとんど問題とならない。

【0016】本発明方法の下で形成した溶射皮膜は、膜厚80~800μmの範囲がよく、80μmより薄い皮膜では気孔が多く、また、800μmより厚くしても格別その効果に変化が見られない。

【0017】(3) 溶射皮膜とその熱処理

本発明において、基材、とくに耐熱合金製の基材の表面に形成された溶射皮膜は、化学成分が上述したとおりのものであるが、皮膜特性として、気孔率が1.20%未満で、平均硬さHVが1000以上を示す硬さを有することが必要である。ここで、気孔率が1.20%以上だと、熱処理時に空気(酸素)が皮膜内部に侵入して基材を酸化して、皮膜との接合強度の低下を招いて剥離しやすくなり、また、皮膜そのものが内部から酸化して、皮膜を構成する溶射粒子の結合力が弱くなるからである。また、平均硬さHVは、1000未満だと耐摩耗性の要求に十分応えられないことが、運転中の各種プラントや装置での使用経験から認知されているからである。

【0018】上述した皮膜特性は、基材表面に形成された上記クロム炭化物サーメット溶射皮膜を、大気中で500~900℃、0.3~3時間の条件で熱処理することにより得られるものである。即ち、該溶射皮膜を熱処理することにより、該溶射皮膜の内部では、クロム炭化物粒子と金属バインダー成分中のCr、Ta、Ti、W、Mo、Nbなどの炭素と化学的親和力の強い元素とが相互に反応して、新しい硬質の炭化物( $Cr_3C_2$ 、 $Cr_7C_3$ 、TaC、TiC、WC、NbC、MoC)を生成する。その結果、該溶射皮膜の硬度はさらに上昇し、しかも、溶射皮膜は、この熱処理によって全体に焼結反応を起こすので、皮膜の気孔率は

10

20

30

40

50

(5)

特開2000-345314

7

8

減少するとともに、皮膜の硬度上昇をより一層顕著なものにする。なお、大気中以外に、真空中や非酸化性雰囲気中で熱処理を行っても、本発明と同じ効果が得られることはいうまでもない。

【0019】(4) アンダーコートとトップコートとの複合溶射皮膜の形成

上述したように、被覆形成した溶射皮膜は、熱処理によって、クロム炭化物粒子と金属バインダー成分の浸炭反応および焼結反応によって溶射皮膜の硬度を上昇させることができる。この場合、熱処理温度(500~900℃)をもう少し高くしたほうが短時間で硬化の効果が認められる利点がある。ただし、900℃以上の高温では $Cr_3C_2$ の酸化消耗速度が大きく、 $Cr_3C_2$ となって表面から剥落する危険性が高まる。そこで本発明では、上記クロム炭化物サーメット溶射皮膜(アンダーコート)の上に、耐熱、耐酸化合金皮膜をトップコートとして50~300μm厚に直接施工した後、大気中で熱処理を行うこととした。このようなトップコートの形成によって、皮膜を900℃以上に加熱しても、アンダーコートのクロム炭化物サーメット溶射皮膜は酸化するようなことがなく、硬化反応を一層迅速に行うことができる。

【0020】かかるトップコート用の耐熱・耐酸化合金としては、Co、Ni、Cr、Al、Y、TaおよびSiから選ばれる2種以上の金属元素を含む合金が適しており、また、トップコートを施工した場合の熱処理は、500~1150℃、0.3~1.5時間が適している。

【0021】本発明の他の実施形態としては、上述のようにして基材表面に複合溶射皮膜を被覆した部材については、これを実用環境の温度(500~1150℃)を利用して、アンダーコートのクロム炭化物サーメット皮膜の硬化反応を導くことが可能である。すなわち、高温環境中に曝露されたトップコートは、耐熱・耐酸化性に優れているものの耐エロージョン性に乏しいので、その寿命は\*

\*必ずしも良くない。しかし、エロージョンによってトップコートが消耗している期間中に、アンダーコートのクロム炭化物サーメット皮膜が浸炭反応と焼結反応によって硬化するので、トップコートが消耗して、アンダーコートが露出したときには、アンダーコートはすでに環境温度によって硬化し、優れた耐エロージョン性を発揮するようになる。

【0022】

【実施例】実施例1

この実施例では、 $Cr_3C_2$  (75 wt%) - Ni (20 wt%) - Cr (5 wt%) の溶射材料を用いて、SUS 410 基材表面(長さ100 mm×幅50 mm×厚5 mm)に高速フレイム溶射法および大気プラズマ溶射法によって300 μm厚に施工した溶射試験片を作製した。また、溶射時にはレーザー速度計を用いて溶射中の溶射粒子の飛行速度を計測するとともに、供試各皮膜の気孔率を測定した。その後、溶射試験片を700℃×0.5 h(大気中)の熱処理を施し、皮膜の硬さ上昇を測定した。

【0023】表1は、これらの結果を要約したものである。プラズマ溶射法によって形成された皮膜(No. 4)は、多孔質であるとともに熱処理を行っても硬さの上昇は僅かである。これに対し、高速フレイム溶射法を用い溶射粒子の飛行速度を200 m/sec 以上に制御して得られる皮膜(No. 2, 3)は、気孔率が少なく(0.1~1.1%)、そのうえ溶射のままの状態でも比較的高硬度である。これらの皮膜を熱処理すると、さらに硬度は上昇し、最高Hvは1110に達した(No. 3)。高速フレイム溶射法でも溶射粒子の飛行速度が200 m/sec 未満の場合には気孔率が高く、皮膜硬さが十分でなく、本発明の部材としては不適と判断された。

【0024】

【表1】

No.	溶射法	溶射粒子速度 (m/sec)	気孔率 (%)	皮膜の硬さ (H=0.3kg)		備 考
				溶射直後	700℃×0.5h	
1	高速フレイム溶射法	200 未満	1.2 ~ 1.8	560 ~ 770 (610)	800 ~ 880 (845)	比較例
2		250 ~ 270	0.3 ~ 1.1	730 ~ 900 (805)	950 ~ 1050 (1010)	本発明 適合例
3		300 ~ 390	0.1 ~ 0.4	750 ~ 950 (825)	980 ~ 1110 (1080)	
4	プラズマ溶射法	200 未満	1.3 ~ 1.8	400 ~ 680 (470)	780 ~ 830 (808)	比較例

〈備考〉(1) 皮膜硬さ欄の( )の数字は、平均硬さを示す。

【0025】実施例2

この実施例では、実施例1の試験片を用いて熱処理条件

を1050℃×0.5 hに高温化させた場合の皮膜硬さの変化と熱衝撃による皮膜の耐久性を調査した。なお、本発明

(6)

特開2000-345314

9

10

適合例の皮膜として、 $\text{Cr}_3\text{C}_2$  サーメット溶射皮膜（アンダーコート）上に、高速フレイム溶射法によって120  $\mu\text{m}$ 厚の耐熱合金溶射皮膜（32wt%Ni-21wt%Cr-7wt%Al-0.5 wt%Y-残りCo）をトップコートとして成膜した。

【0026】表2は、この結果を要約したものである。この表に示す結果から明らかなように、耐熱合金のトップコートのない皮膜（No.1, 2, 5）は、高速フレイム溶射法、プラズマ溶射法などの溶射法に関係なく、若しく酸化され、熱衝撃を与えると皮膜にクラックが発生したり、局部的に剝離した。これに対し、耐熱合金のトップコートを施工した皮膜（No.3, 4）は、酸化が防止でき、\*

\*熱処理による金属バインダー成分の浸炭反応と焼結反応によって皮膜の硬度が十分に上昇している。つまり、高速フレイム溶射法で得られた皮膜でも、熱処理温度が高い場合にはトップコートの施工が必要であることがわかる。なお、プラズマ溶射法によって形成された $\text{Cr}_3\text{C}_2$  サーメット溶射皮膜は、 $\text{Cr}_3\text{C}_2$  粒子が高温のプラズマ中で分解されているものが多いため、耐熱合金のトップコートを施工しても熱処理による硬度の上昇は僅かであった。

【0027】

【表2】

No.	溶射法	溶射粒子速度 (m/s)	皮膜の構成		皮膜の硬さ (0.3kg)		熱衝撃試験 900℃→水中投入	備考
			アンダーコート $\text{Cr}_3\text{C}_2$ , 25wt%Cr	トップコート 耐熱合金	溶射直後	熱処理後		
1	高速フレイム 溶射法	250 ~ 270	300 $\mu\text{m}$	なし	730~900 (810)	880~1010 (1080)	局部剝離	比較例
2		300 ~ 390	300 $\mu\text{m}$	なし	750~950 (825)	980~1100 (1020)	局部剝離	
3		200 ~ 270	300 $\mu\text{m}$	120 $\mu\text{m}$	730~900 (815)	1010~1150 (1080)	剝離認めず	適合例
4		300 ~ 390	300 $\mu\text{m}$	120 $\mu\text{m}$	750~950 (830)	1050~1200 (1090)	剝離認めず	
5	プラズマ 溶射法	200未満	300 $\mu\text{m}$	なし	400~680 (470)	900~930 (910)	剝離大	比較例
6		200未満	300 $\mu\text{m}$	120 $\mu\text{m}$	400~680 (470)	900~980 (940)	剝離大	

(備考)

(1) トップコート耐熱合金の化学組成は、32wt%Ni-21wt%Cr-7wt%Al-0.5 wt%Y-残りNi)

(2) 熱処理条件：1050℃×0.5h

(3) 熱衝撃試験条件：900℃×15分→25℃水中投入 3回繰返し

(4) 皮膜硬さ欄の( )の数字は、平均硬さを示す。

## 【0028】実施例3

この実施例では、SUS 410 基材の表面に、 $\text{Cr}_3\text{C}_2$  粉末に各種の合金粉末を混合してなるサーメット溶射材料を用いて、高速フレイム溶射法および大気プラズマ溶射法を適用し、それぞれ300  $\mu\text{m}$ 厚の溶射皮膜を形成した。その後、溶射皮膜試験片を大気中で 830℃×2 h の条件で熱処理を行い、熱処理前・後の皮膜硬さを測定した。

【0029】表3は、これらの結果をまとめたものである。この表に示す結果から明らかなように、 $\text{Cr}_3\text{C}_2$  炭化物にNi-CrとともにTi, Ta, Nb, Wなどの金属を添加し

ても、高速フレイム溶射法を用いて緻密な溶射皮膜を形成すれば、大気中で熱処理することによってビッカース硬さは1000に達する高硬度皮膜が得られることがわかった。ただ、大気プラズマ溶射法によって形成した皮膜は、高温の熱源によって $\text{Cr}_3\text{C}_2$  が分解して軟化するとともに、これを熱処理しても、高速フレイム溶射法で形成される皮膜ほどの高硬度は得られなかった。

【0030】

【表3】

(7)

特開2000-345314

11

12

No.	溶 射 材 料		溶射法	皮膜の硬さ (L=0.3kg)		備 考
	Cr <sub>3</sub> C <sub>2</sub>	金属成分		溶射直後	熱処理後	
1	74Cr <sub>3</sub> C <sub>2</sub>	20Ni-5Cr-1Ti	高速フレイム	730~850 (770)	990~1010 (1000)	適合例
2			プラズマ	490~660 (550)	590~780 (650)	比較例
3	74Cr <sub>3</sub> C <sub>2</sub>	18Ni-8Cr-2Ta	高速フレイム	770~830 (800)	930~1060 (1010)	適合例
4			プラズマ	430~710 (580)	600~800 (680)	比較例
5	67Cr <sub>3</sub> C <sub>2</sub>	24Ni-8Cr-1Nb	高速フレイム	780~900 (820)	950~1060 (1005)	適合例
6			プラズマ	440~510 (470)	660~750 (700)	比較例
7	63Cr <sub>3</sub> C <sub>2</sub>	30Ni-6Cr-1W	高速フレイム	780~830 (800)	960~1060 (1020)	適合例
8			プラズマ	440~520 (470)	710~780 (740)	比較例

- (備考) (1) 溶射材料欄の数字は重量%を示す。  
 (2) 高速フレイム溶射の条件は溶射粒子の飛行速度 300~390 m/s  
 (3) 溶射皮膜の熱処理条件: 830 °C × 2h  
 (4) 皮膜硬さ欄の ( ) の数字は、平均硬さを示す。

## 【0031】実施例4

この実施例では、STBA 24 鋼管を縦割りにした後、その外表面に下記の溶射皮膜を形成し、熱処理したものと熱処理しないものについて、実際のボイラ燃焼炉内に約6ヵ月間、伝熱管の表面に取付けて石炭灰（フライアッシュ）によるエロージョン損傷の有無を調査した。ボイラ燃焼炉内の条件は、温度 680~740 °C、フライアッシュを含む燃焼ガスの流速12~15m/secである。

## 【0032】供試溶射皮膜（本発明の皮膜）

(1) 75wt%Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> - 20wt%Ni - 5 wt%Crを高速フレイム溶射法によって 300μm厚に形成した後、大気中で 830 °C × 1 hの熱処理する。

(2) 同上のアンダーコート上に17wt%Cr - 6 wt%Al - 0.7 wt%Y - 残りNiの耐熱合金を高速フレイム溶射法によって 150μm厚に施工したもので、熱処理は施していない。なお、比較例としては、

(3) STBA 24 無処理

(4) (1) のアンダーコートを大気プラズマ溶射法で300 μm厚に施工する。

(5) (4) の皮膜を大気中で 830°C × 1 hの熱処理を施工する。

【0033】表4は、6ヵ月間ボイラ燃焼炉内に曝露した溶射皮膜施工管の外観状況と皮膜の損耗深さを測定し

た結果を示したものである。無処理のSTBA 24 鋼管の表面 (No.5) では、フライアッシュによるエロージョンによって著しく損耗され、外観的にも損耗状況が明瞭に認められた。また、比較例のプラズマ溶射法によって施工したCr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> サーメット皮膜 (No.3) でも、熱処理を施さなければ本発明皮膜の約10倍の摩耗が認められる。ただ、プラズマ溶射皮膜でも熱処理を施す (No.4) と、耐磨耗性は幾分向上するが、皮膜にひび割れの発生が多く、耐久性に乏しいことがうかがわれる。これに対し、本発明に適合する皮膜 (No.1, 2) は、いずれも健全な状態を維持するとともに、摩耗量も1~5 μmの範囲にとどまり、優れた耐磨耗性を発揮した。トップコートとして耐熱合金を形成した皮膜 (No.2) では、軟質なトップコートのみが局部的に剥離したが、アンダーコートは健全な状態を維持し、摩耗量は最小値を示した。この原因は、アンダーコートを熱処理しなくても、ボイラ燃焼炉内の温度条件によって皮膜が熱処理されて硬化したためと考えられる。すなわち、トップコートの存在によってアンダーコートの消耗が防止されている期間中に硬化現象が促進され、アンダーコートの耐磨耗性が向上した結果と推定される。

【0034】

【表4】



(8)

特開2000-345314

13

14

No.	皮膜の構成		熱処理の有無	調査結果		備考
	アンダーコート	トップコート		外 観	摩耗量 (μm)	
1	75 Cr <sub>2</sub> C <sub>3</sub> 20 Ni 5 Cr	無	有	異常認めず	2 ~ 5	適合例
2		耐熱合金	無	トップコートのみが局部的に剝離	1 ~ 2	
3	75 Cr <sub>2</sub> C <sub>3</sub> 20 Ni 5 Cr	無	無	ひび割れ発生	25 ~ 30	比較例
4		無	有	ひび割れ発生	7 ~ 15	
5	無	無	無	エロージョンの発生大	280 ~ 330	

(備考) (1) 皮膜の構成欄の数字は重量%を示す。

(2) トップコートの耐熱合金組成は  
17wt%Cr-6wt%Al-0.7wt%Y-残りNi(3) 溶射法 No. 1, 2は高速フレーズ溶射法(溶射粒子の飛行速度 300~390 m/s)  
No. 3, 4はプラズマ溶射法

(4) 熱処理条件: No. 1 820℃×1h, No. 4 830℃×1h

【0035】

【発明の効果】以上説明したように、Niとともに炭素との化学的親和力の強い金属を1種以上含むサーメット溶射材料を用いて、溶射熱源温度1800~2800℃、熱源中の溶射粒子の飛行速度を秒速200 m以上の条件で形成した溶射皮膜は、気孔率1.20%未満であるため、大気中で500~900℃、0.3~3 hrの熱処理を施しても酸化消耗速度が速く、皮膜の高硬化が達成できる。さらに、前記クロム炭化物サーメット溶射皮膜の上に耐熱合金のトップ\*

20 \* コートを形成した複合溶射皮膜は、1150℃の高温環境においても、アンダーコートの酸化消耗を防ぎつつ硬化処理を行うことができる。従って、耐摩耗性に優れた高硬度クロム炭化物サーメット溶射皮膜を、大気中もしくは実用環境下の熱を利用して形成することができるので、該クロム炭化物サーメット溶射皮膜の用途の拡大および被覆部材の長寿命化が可能となり、プラントの省人化、保守管理費の低減、生産性の向上に貢献することが期待できる。

フロントページの続き

Fターム(参考) 4K031 A603 A608 A609 C621 C622  
C623 C624 C631 C632 C633  
C634 C637 C645 E412 FA01  
FA10